

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-266006

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl. B22F 9/04

B22F 9/00

B22F 9/08

C22C 38/00

H01F 1/053

H01F 1/06

H01F 41/02

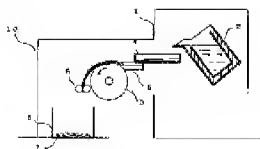
(21)Application number : 2001-
068258

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 12.03.2001 (72)Inventor : ITO TADANAO

HASEGAWA HIROSHI

(54) METHOD FOR CONTROLLING STRUCTURE OF RARE-EARTH-
CONTAINING ALLOY, AND POWDER OF THE ALLOY AND MAGNET USING
THE SAME



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To control the internal structure of a rare-earth-containing alloy obtained by a rotating roll method, particularly the state of distribution of R-enriched phases.

SOLUTION: Melt of the molten rare-earth-containing alloy is allowed to flow onto a rotating roll to undergo solidification into a ribbon. The ribbon is ground into flakes, and the resultant alloy flakes are subjected to the control of cooling rate by a cooling medium in a storage vessel in a chamber identical with the chamber for the rotating roll. The alloy after the control of its structure is pulverized, and the resultant alloy powder is compacted and sintered into a magnet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.03.2001

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3561692

[Date of registration] 04.06.2004

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

**JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Dissolve a rare-earth-elements content alloy in a vacuum or inert gas, and the dissolved molten metal in the interior of a room in a vacuum or an inert gas ambient atmosphere The organization control approach of the rare-earth-elements content alloy characterized by crushing this coagulation thin band in the shape of a piece a sink and immediately after cooling and making thin band-like one solidify on the cooled roll kneader, storing this piece of a crushing alloy in the stowage container put on said interior of a room, and controlling the cooling rate of said piece of a crushing alloy by the cooling medium.

[Claim 2] The organization control approach of the rare-earth-elements content alloy according to claim 1 which is that by which a stowage container forms the diaphragm for cooling in the interior, circulates a gas or a liquid as a cooling medium in it, and can control the cooling rate of the piece of a crushing alloy.

[Claim 3] The organization control approach of the rare-earth-elements content alloy according to claim 1 which is that by which a stowage container circulates

inert gas as a cooling medium inside, and can control the cooling rate of the piece of a crushing alloy.

[Claim 4] The organization control approach of the rare-earth-elements content alloy according to claim 3 made to flow out of the diaphragm for cooling which has the bleeder which formed inert gas in the stowage container.

[Claim 5] The organization control approach of a rare-earth-elements content alloy given in any 1 term of claims 1-4 which are those by which a stowage container forms a partition diaphragm in the interior, and can control the cooling rate of the piece of a crushing alloy.

[Claim 6] The organization control approach of a rare-earth-elements content alloy given in any 1 term of claims 1-5 which move the piece of a crushing alloy to another room from the interior of a room further, and have the process to cool after controlling the cooling rate of the piece of a crushing alloy.

[Claim 7] The organization control approach of a rare-earth-elements content alloy given in any 1 term of claims 1-6 a sink and whose approaches which cool and it makes thin band-like one solidify are the strip casting methods on a roll kneader about a rare-earth-elements content alloy molten metal.

[Claim 8] The organization control approach of a rare-earth-elements content alloy given in any 1 term of claims 1-7 which control the cooling rate of the piece of a crushing alloy, and set average spacing of R rich phase of a rare-earth-elements content alloy to 3-15 micrometers.

[Claim 9] The organization control approach of a rare-earth-elements content alloy given in any 1 term of claims 1-8 whose average cooling rates for 800-600 degrees C of the piece of a crushing alloy are a part for 10-300-degree-C/.

[Claim 10] a rare-earth-elements content alloy -- a R-T-B system alloy (rare earth elements in which R contains Y among a formula (Y --)) at least one sort in La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu and T may use Fe as a principal component, and may permute a part with Co, nickel, etc. -- it is -- the organization control approach of a rare-earth-elements content alloy given in any 1 term of claims 1-9.

[Claim 11] Rare-earth-elements content alloy powder with which the thickness obtained by the approach given in any 1 term of claims 1-10 ground the piece of a crushing alloy whose average spacing of R rich phase is 3-15 micrometers by 0.1-0.6mm.

[Claim 12] The magnet which fabricated the alloy powder of claim 11 and was sintered.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of controlling the internal organization of a rare-earth-elements content alloy, especially the rare-earth-elements content alloy for magnets, this alloy powder obtained by the approach, and the magnet using the alloy powder.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, as an alloy for magnets, the Nd-Fe-B system alloy is lengthening the volume rapidly from the high property, and is used for the object for HD (hard disk), the object for MRI (magnetic resonance

imaging), or various motors. Usually, the thing (it is written as R.) which permuted a part of Nd by other rare earth elements, such as Pr and Dy, and the thing (it is written as T.) which permuted a part of Fe with other transition elements, such as Co and nickel, are common, and is named generically the R-T-B system alloy including the Nd-Fe-B system alloy.

[0003] The crystal of ferromagnetic phase R₂T₁₄B contributed to a magnetization operation was made into the main phase, generally it dissolved in a vacuum or inert gas from it being the alloy which has R rich phase of the low-melt point point which rare earth elements condensed by nonmagnetic in the grain boundary, and being an activity metal, and the R-T-B system alloy has been cast by metal mold. As for this alloy ingot, it is common for press forming to be carried out all over a magnetic field, and to be sintered at an about 1000-1100-degree C elevated temperature with a sintering furnace, after being ground and considering as the powder of 3-micrometer (FSSS: measurement by Fischer subsieve sizer) extent, and to accept the need after that, and for it to be heat-treated and machined, to plate for anticorrosion, and to be magnet-ized.

[0004] R rich phase in an alloy is bearing the important role in respect of the following.

1) The melting point is low, serves as the liquid phase at the time of sintering, and contributes to improvement in magnetic densification, therefore magnetization.

2) Lose the irregularity of a grain boundary, decrease the new chestnut ESHON site of a reverse magnetic domain, and heighten coercive force.

3) Since the main phase is insulated magnetically, heighten coercive force.

Therefore, since the property as a magnet and corrosion resistance will be influenced if the distributed condition of R rich phase is bad, a uniform thing becomes important. Distribution of R rich phase as a final magnet is greatly influenced in the organization of the alloy lump for raw materials. that is, when cast in metal mold, since the cooling rate is slow, it is alike occasionally, it carries out and crystal grain becomes large. Consequently, the grain when grinding

becomes fine far from the diameter of crystal grain. R rich phase is the shape of lamellae with large thickness, and, for this reason, its dispersibility is bad.

Therefore, if the grain when grinding is finer than the diameter of crystal grain, the grain of only the main phase and the grain of only R rich phase which do not contain R rich phase will exist separately, and it will be hard coming to carry out uniform mixing.

[0005] Since one problem that I accept it by metal mold casting has the slow cooling rate, it is becoming easy to generate gamma-Fe as a primary phase. Gamma-Fe metamorphoses into alpha-Fe below about 910 degrees C. This alpha-Fe that metamorphosed brings about aggravation of the efficiency of comminution at the time of magnet manufacture, and if after sintering remains, it will bring about the fall of magnetic properties. Then, in the case of the ingot cast in metal mold, elimination of alpha-Fe by the homogenization covering long duration is needed at an elevated temperature.

[0006] In order to solve these, as an approach of casting in a cooling rate quicker than the metal-mold-casting approach, the strip casting method (the SC method) is introduced and it is used at the actual process. Carry out the rapid solidification of this, it makes the crystalline structure make it detailed, and makes the alloy which has the organization which R rich phase distributed minutely generate by casting a molten metal on a several mm thin band a sink and below decimal point on the copper roll with which water cooling of the interior was carried out. Since R rich phase in an alloy is distributing minutely, the dispersibility of R rich phase after grinding and sintering also became good, and it has succeeded in the improvement in magnetic properties (JP,5-222488,A, JP,5-295490,A). Moreover, it has been hard coming to also generate alpha-Fe.

[0007] Furthermore, usually with the alloy using such an SC method, a hydrogen crack is performed as the crack approach. Especially this approach serves as the important point, when how R rich phase carries out occlusion of the hydrogen, and it is a thing using the property to divide and collapse from R rich phase by the cubical expansion accompanying it, and is used for the crack before

pulverizing, therefore spacing of R rich phase is controlled determines grinding grain size.

[0008] Thus, in order to control distribution (spacing) of R rich phase which has effect important for a magnet property, the cooling rate at the time of casting is important, and the temperature control near the coagulation of R rich phase is especially important. In JP,8-176755,A, R rich phase (in the official report, it is called the eutectic field.) exists not only a grain boundary but in the main phase (R2T14 B phase). Control of this spacing at a magnet property overlay important point In order to attain this, it is indicated that it is desirable to cool a temperature region (800-600 degrees C) until the part of R Rich who exists as the liquid phase to the last solidifies with the cooling rate of 5 degrees C/second or more. In JP,10-36949,A, carrying out [second] the average cooling rate for 800-600 degrees C in 1.0 degrees C /or less, extending spacing of R rich phase and making it 3-15 micrometers is indicated.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, it is a magnet property overlay important point to control distribution of an alloy lump's R rich phase, for this reason it is required to control the cooling rate of the temperature field from the liquid phase of R rich phase to coagulation. However, in the SC method described previously, although still perfect coagulation is not completed after this temperature field's starting in the neighborhood which falls apart from a roll and falling from a roll, the present condition is that the clear approach is not indicated about the temperature control approach. Although how to carry out adjustment had only extent which adjusts the amount of metal which changes the peripheral velocity of a roll or is passed, and changes thickness in order to have controlled the cooling rate on a roll, there are difficult various problems in this. That is, after the main phase solidifies, contact on a roll changes to point contact from field contact, and a cooling rate becomes slow quickly. When it is stabilized and obtains the alloy lump of a good organization without αFe , the time amount by which the alloy lump which the molten metal and the main phase

solidified is on the roll is several seconds at most, and cannot control a temperature field until R rich phase solidifies on a roll. If time amount by which roll peripheral velocity was made late and the alloy lump is on the roll is lengthened, an alloy lump's thickness will become thick and αFe will generate. Moreover, if the amount of molten metals which makes a crucible tilt rate late and is supplied to a roll is lessened, before reaching a roll, the temperature of a molten metal will fall and it will become easy to generate γFe of a primary phase. If supply of a molten metal is furthermore extracted, it will solidify, before reaching on a roll. Thus, there was such no effective means that the cooling rate control near the coagulation temperature of R rich phase on a roll changes the cast structure in the SC method. Moreover, about the concrete means for controlling an alloy organization also about Ushiro to whom the cast alloy fell from the roll, it is hardly indicated conventionally. This invention aims at the internal organization of an alloy, and controlling the distribution condition of R rich phase especially by controlling the cooling rate of the piece of an alloy after separating and falling from the roll mainly in the roll kneader method from the former.

[0010]

[Means for Solving the Problem] This invention was made in order to attain the above-mentioned purpose, and it consists of the following configurations.

Dissolve a rare-earth-elements content alloy in a vacuum or inert gas, and the dissolved molten metal (1) In the interior of a room in a vacuum or an inert gas ambient atmosphere The organization control approach of the rare-earth-elements content alloy characterized by crushing this coagulation thin band in the shape of a piece a sink and immediately after cooling and making thin band-like one solidify on the cooled roll kneader, storing this piece of a crushing alloy in the stowage container put on said interior of a room, and controlling the cooling rate of said piece of a crushing alloy by the cooling medium.

(2) The organization control approach of a rare-earth-elements content alloy given in (1) which is that by which a stowage container forms the diaphragm for

cooling in the interior, circulates a gas or a liquid as a cooling medium in it, and can control the cooling rate of the piece of a crushing alloy.

(3) The organization control approach of a rare-earth-elements content alloy given in (1) which is that by which a stowage container circulates inert gas as a cooling medium inside, and can control the cooling rate of the piece of a crushing alloy.

(4) The organization control approach of a rare-earth-elements content alloy given in (3) made to flow out of the diaphragm for cooling which has the bleeder which formed inert gas in the stowage container.

(5) The organization control approach of a rare-earth-elements content alloy given in either of (1) - (4) which is that by which a stowage container forms a partition diaphragm in the interior, and can control the cooling rate of the piece of a crushing alloy.

(6) The organization control approach of a rare-earth-elements content alloy given in either of claim (1) - (5) which moves the piece of a crushing alloy to another room from the interior of a room further, and has the process to cool after controlling the cooling rate of the piece of a crushing alloy.

(7) The organization control approach of a rare-earth-elements content alloy given in either of (1) - (6) a sink and whose approaches which cool and it makes thin band-like one solidify are the strip casting methods on a roll kneader about a rare-earth-elements content alloy molten metal.

(8) The organization control approach of a rare-earth-elements content alloy given in either of (1) - (7) which controls the cooling rate of the piece of a crushing alloy, and sets average spacing of R rich phase of a rare-earth-elements content alloy to 3-15 micrometers.

(9) crushing -- an alloy -- a piece -- 800 - 600 -- degree C -- between -- an average -- a cooling rate -- ten - 300 -- degree C -- /-- a part -- it is -- (-- one --) - (-- eight --) -- either -- a publication -- rare earth elements -- content -- an alloy -- an organization -- control -- an approach .

(10) a rare-earth-elements content alloy -- a R-T-B system alloy (rare earth

elements in which R contains Y among a formula (Y --)) at least one sort in La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu and T may use Fe as a principal component, and may permute a part with Co, nickel, etc. -- it is -- the organization control approach of a rare-earth-elements content alloy given in either of (1) - (9).

(11) The above (1) Rare-earth-elements content alloy powder with which the thickness obtained by the approach of a publication by either of - (10) ground the piece of a crushing alloy whose average spacing of R rich phase is 3-15 micrometers by 0.1-0.6mm.

(12) The magnet which fabricated the alloy powder of the above (11) and was sintered.

[0011]

[Embodiment of the Invention] As for a rare-earth-elements content alloy, it is general to be dissolved and cast from the activity property all over the dissolution room which intercepted atmospheric air. The dissolution interior of a room is inert gas ambient atmospheres, such as a vacuum or an argon, and helium. Drawing 1 is the schematic diagram showing the casting approach in the SC method applied to this invention. Within the crucible 2 placed into the dissolution room 1, a raw material metal etc. is dissolved by induced current heating, and it becomes an alloy and is held. Next, the molten metal is installed in the casting room 10 of the vacuum which adjoined by the tilt of crucible 2, is passed through ** 4 and tundish 5 on the roll kneader 3 by which water cooling was carried out in the interior, and starts cooling coagulation on a roll 3.

[0012] A coagulation alloy separates from a roll 3 in the middle of a roll kneader. Before a coagulation alloy coils around a roll 3, it is made to fall using a suitable guide. In the condition of having come out of the roll, an alloy collapses easily at an elevated temperature by using the crushing means of easy guide roll 6 grade, since it is weak, or hitting against a baffle etc. in simple, is crushed in the shape of a piece, and falls. Moreover, you may make it crush with the impact when falling in a stowage container 8.

[0013] As it is several seconds at most and being stated previously, a coagulation alloy is still in a red-heat condition in this phase, and R rich phase which is a low freezing point most has not completed coagulation completely, after a molten metal contacts a roll until it leaves a roll and is crushed. Usually, this crushed piece 7 of an alloy is dropped in the stowage container 8 of the core box which adjoined the roll and was placed, and can be stored. At the elevated temperature, in order that oxidation might progress, the alloy was left in the inside of the same casting room 10 as casting equipment, and had usually cooled this stowage container to the temperature to which an alloy does not oxidize. Moreover, in JP,9-155507,A, the stowage container into which the piece of a fragment alloy was put was moved to adjoining another room, and it had cooled there using inert gas etc. However, this cooling is not a thing aiming at control of the organization of an alloy.

[0014] It is the approach of putting the stowage container of the piece of a crushing alloy after casting in this invention in order to control R rich phase of the organization of a freezing point, especially a low-melt point point in the first place (henceforth the piece of an alloy) on the casting interior of a room, and controlling the cooling temperature of the piece of an alloy there with a cooling medium. Since cooling becomes homogeneity and there is no temperature fall to control initiation of a cooling rate compared with the approach of moving a stowage container to another room and cooling after casting termination like a publication in said patent official report, since it can cool to coincidence, dropping the piece of an alloy to a stowage container by this approach, a control temperature requirement can be made large. Control of the cooling rate for 800-600 degrees C which influences an alloy organization especially by this approach becomes easy. Its cooling as rapid with an inert atmosphere etc. to the temperature which taking out the piece of an alloy early if possible can take out to the atmospheric air which is about 100-200 degrees C to which oxidation does not progress since it is required on a process as possible is desirable while the cooling rate after R rich phase solidified to the second completely and the internal organization

solidified in it does not influence an internal organization.

[0015] Since the two above-mentioned points are attained, as shown in drawing 2 , the stainless steel net producing 233 is formed in the stowage container lower part, it considers as the container which can pass inactive coolant gas 23, such as helium, from there, and from immediately after fall receipt of the piece of an alloy, gas can be flowed and the cooling rate of the piece of an alloy can be changed by changing the capacity. If R rich phase coagulation temperature for 800-600 degrees C described previously is exceeded, the temperature which can be taken out to the following atmospheric air can cool by the maximum quantity of gas flow.

[0016] In the above-mentioned example, the piece of an alloy accumulates greatly, since it is cooling by gaseous-phase contact of the gas passed between the deposit, when a container is large, a deposit may lap and a limitation may be in a cooling rate. Or it becomes easy to come out of dispersion in cooling within a container. In such a case, the cooling rate of the piece of an alloy can be sped up by carrying out [the inside of a stowage container] contact cooling with a sink diaphragm and the piece of an alloy for a cooling medium 22 to the interior of a break and a diaphragm with the hollow diaphragm 211, as shown in drawing 3 . Since a cooling medium and the piece of an alloy do not contact, as for this approach, they can also use liquids, such as gas, such as air, or water, outside inert gas as a cooling medium. It can also carry out by carrying out still like drawing 4 as the cooling approach. Drawing 4 is the approach of cooling the piece of a sink alloy for the inert gas 23 for cooling in a container in part from bleeder 212A of the lower part of the diaphragm 212 for cooling. As for Ushiro's cooling in which the internal organization of an alloy solidified, doing so is desirable, when to cool as quickly as possible is more efficient and it casts continuously especially. Although forced cooling may be made it in the casting interior of a room as described above, a stowage container can be moved to another room and it can also cool quickly there.

[0017] When moving a stowage container to another room, the container upper

part can be covered, it can take out from a casting room, and delivery re-degree cooling can be performed to the inert gas room of another room. What is necessary is just to continue pouring the container at this time to extent to which you may not be a perfect well-closed container and inert gas overflows from a container only at the time of migration. Or as long as migration time amount is short, after gas is full, gas supply may be stopped where the upper part of a container is covered. In this case, if the hose for gas supply etc. is separated from a container and a plug is made that connection, even if it does not seal a container and a lid completely, since it is heavier than atmospheric air, inert gas, such as an argon, will not leak and come out of a container. In addition, bleeder 213A can be prepared in the side face of the diaphragm 213 in the air as shown in drawing 5 as an approach into which inert gas is made to flow, and gas can also be made to flow out of there.

[0018] Drawing 5 and drawing 6 are what put in the diaphragm 24 for dividing the inside of a stowage container in the middle of a container, and since the piece of an alloy is subdivided, cooling tends to progress. If this partition diaphragm does not exist, the piece of an alloy is unevenly distributed within a container, it becomes massive, and cooling may be checked. From the stainless steel net producing 233 of bleeder 213A of the diaphragm 213 for cooling, or a container bottom, cooling makes inert gas flow out in a container, and performs it. An approach as shown in drawing 3 and drawing 4 as the cooling approach may be used. The ejection of the stowage container after cooling termination can prepare the door which can be opened and closed on the side face of for example, a casting room, and can perform it.

[0019] By the approach of controlling two steps of above cooling rates within a container, distribution of R rich phase is especially controllable by the temperature control in the first pyrosphere. Moreover, irrespective of the cooling rate in the first temperature region, since the second temperature region which does not have effect in an internal organization can be cooled quickly, a process is advanced smoothly.

[0020] The temperature of the piece of an alloy when separating from a roll and falling into a stowage container by this approach, when the piece of an alloy of about 0.1-0.6mm thickness was cast in the SC method becomes about 800 degrees C. Spacing of R rich phase becomes large about the cooling approach within the above-mentioned container from there by making late the cooling rate in the first temperature region by various ****, and spacing of R rich phase can be narrowed by things to gather a cooling rate. Approaches, such as passing a molten metal, can be used between the rotating rolls not only using the SC method as shown in drawing 1 as casting in this invention but using a congruence roll. the approach of this invention -- a R-T-B system alloy (rare earth elements in which R contains Y among a formula (Y --)) etc. La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Even if at least one sort in Tm, Yb, and Lu and T use Fe as a principal component and permute the one section with Co, nickel, etc., they can control spacing of R rich phase of a good rare-earth-elements content alloy to about 3-15 micrometers. As for the average cooling rate for 800-600 degrees C, the amount of 10-300-degree-C/is suitable for making spacing of R rich phase into this range, and it is a part for 10-50-degree-C/still more preferably by 10-200-degree-C/preferably.

[0021] After spacing of R rich phase grinds the cross section of the thickness direction of the piece of an alloy with emery paper, it is called for here by observation according the field which carried out buffing using the alumina, the diamond, etc. to the reflection electron image of a scanning electron microscope (SEM). Since R rich phase has the average atomic number larger than the $R_2Fe_{14}B$ phase used as the main phase, it is observed by the reflection electron image more brightly than the main phase. And spacing of R rich phase is performed as follows by cross-section observation of the thickness direction. A segment is lengthened to parallel (direction parallel to the shaft of a roll) in the center of a thickness side in a roll side, and the die length of a segment is divided by the number of R rich phases which the segment crossed. Let this be spacing of R rich phase with the average value at the time of 5 visual-field *****.

[0022] 3-15 micrometers of 3-12 micrometers of spacing of R rich phase can be preferably set to 4-10 micrometers still more preferably by the approach of this invention. If spacing of R rich phase exceeds 15 micrometers, the distributed condition of R rich phase worsens, and when it pulverizes in powder particle size of 3-5 micrometers for magnetic field shaping, the rate of a powder particle that R rich phase exists will decrease. Therefore, the distributed condition of R rich phase after magnetic field shaping also gets worse, the fall of a degree of sintering is caused, and the magnetization after magnet-izing and the fall of coercive force are brought about. Moreover, the maldistribution of R rich phase brings about the fall of partial holding power, and brings about the fall of the square shape nature after magnet-izing. The evil to which the magnetic properties of crystal grain depended for making it detailed too much, on the other hand, worsen that it is less than 3 micrometers comes out.

[0023] Next, the anisotropic magnet of a high property can be manufactured by grinding, fabricating and sintering the above-mentioned piece of an alloy.

[0024] Grinding is performed in order of a hydrogen crack, inside grinding, and pulverizing, and, generally is usually used as the powder of 3-5-micrometer (FSSS) extent.

[0025] Here, a hydrogen crack is divided into the dehydrogenation process of the hydrogen absorption process of a last process, and a back process. At a hydrogen absorption process, breaking the piece of an alloy itself by the hydrogen gas ambient atmosphere with a pressure of $2.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ - $4.9 \times 10^6 \text{ Pa}$ minutely using mainly carrying out occlusion of the hydrogen to R rich phase of the piece of an alloy, and R rich phase carrying out cubical expansion by R-hydride generated at this time or a countless detailed crack is produced. In the case of the piece of an alloy of this invention, a crack can be produced along with almost all R rich phase. R rich phase exists in the main phase grain boundary, and almost all grain boundaries can be made to produce a crack by carrying out occlusion of the hydrogen especially. Therefore, most powder manufactured through inside grinding and pulverizing can serve as a single crystal, and it can

raise magnetic properties. Although this hydrogen absorption is carried out in about ordinary temperature -600 degree C, in order to enlarge cubical expansion of R rich phase and to break it efficiently, it is desirable to carry out in about ordinary temperature -100 degree C. The desirable processing time is 1 hours or more. In atmospheric air, in order that R-hydride generated according to this hydrogen absorption process may be unstable and may tend to oxidize, it is desirable to perform dehydrogenation treatment held in a vacuum 130Pa or less at about 200-600 degrees C. It can be made to change with these processings to stable R-hydride in atmospheric air. The desirable processing time is 30 minutes or more. Dehydrogenation treatment can also be excluded when the ambient atmosphere management for antioxidizing is made at each process from after hydrogen absorption to sintering. In addition, it can also grind and pulverize inside, without carrying out this hydrogen crack.

[0026] Inside grinding is grinding the piece of an alloy to 500 micrometers or less in inert gas ambient atmospheres, such as argon gas and nitrogen gas. There is for example, a BURAUMMIRU grinder among the grinders for this. In the case of the piece of an alloy in which this invention carried out the hydrogen crack, since it is divided minutely or the countless detailed crack is already generated inside, grinding into this is also omissible.

[0027] Pulverizing is grinding to 3-5-micrometer (FSSS) extent. There is for example, jet mill equipment in a grinder for this. In this case, the ambient atmosphere at the time of grinding is made into inert gas ambient atmospheres, such as argon gas and nitrogen gas. The oxygen below 1 mass % may be made to mix preferably below 2 mass % into these inert gas. While the efficiency of comminution improves by this, the oxygen density of the powder after grinding is set to 1000-10000 ppm, and oxidation resistance improves. Moreover, the abnormality grain growth at the time of sintering can also be controlled.

[0028] Although shaping is performed all over a magnetic field, in order to reduce friction with powder and a metal mold wall at the time of magnetic field shaping, and to also reduce friction of powder entirety and to raise a stacking tendency, it

is desirable to add lubricant, such as zinc stearate, to powder. A desirable addition is 0.01 to 1 mass %. Although before pulverizing or Ushiro is sufficient as addition, it is desirable to use a V type blender etc. and to fully mix in inert gas ambient atmospheres, such as argon gas and nitrogen gas, before shaping among a magnetic field.

[0029] Press forming of the pulverized powder is carried out with the making machine in a magnetic field. Metal mold is produced in consideration of the direction of a field in a cavity combining magnetic material and nonmagnetic material. 0.5 - 2 t/cm² of compacting pressure is desirable. The field in the cavity at the time of shaping has desirable 5-20kOe. Moreover, although the ambient atmosphere at the time of shaping has desirable inert gas ambient atmospheres, such as argon gas and nitrogen gas, in the case of the above-mentioned powder which carried out anti-oxidation processing, it is possible also in atmospheric air.

[0030] Sintering is performed at 1000-1100 degrees C. Before sintering, it is necessary to remove lubricant and hydrogen from a Plastic solid completely. The desirable removal conditions of lubricant are holding a Plastic solid 30 minutes or more at 300-500 degrees C among a vacuum 1.3Pa or less or an argon reduced pressure flow ambient atmosphere. Moreover, the desirable removal conditions of hydrogen are holding 30 minutes or more at 700-900 degrees C among a vacuum 1.3Pa or less. The ambient atmosphere at the time of sintering has an argon gas ambient atmosphere or a desirable vacuum ambient atmosphere 1.3Pa or less. 1 hours or more of the holding time are desirable.

[0031] It can heat-treat at 500-650 degrees C after sintering if needed for the improvement in coercive force. A desirable ambient atmosphere is an argon gas ambient atmosphere or a vacuum ambient atmosphere. The desirable holding time is 30 minutes or more.

[0032]

[Example] Hereafter, the control result of an organization (R rich phase) is shown, explaining an example.

(Example 1) So that an alloy presentation may become Nd:30.0 mass %, B:1.00

mass %, Co:2.0 mass %, aluminum:0.30 mass %, Cu:0.10 mass %, and remainder iron Metal neodium, ferroboron, cobalt, aluminum, copper, and iron are blended, and alumina crucible is used. In an argon gas 1 atmospheric-pressure ambient atmosphere It dissolved with the RF fusion furnace (crucible), and the molten metal was passed through tundish on the copper roll with a diameter of 40cm which is rotating with the peripheral velocity of 0.97m/second. The total mass of a molten metal is 15kg, and molten metal temperature at the time of casting initiation was made into 1450 degrees C. Moreover, while casting, water cooling of the interior of a copper roll was carried out.

[0033] The alloy solidified on the copper roll was crushed with the guide roll installed in the location which breaks away and falls from the copper roll, and was saved to the stowage container of a core box installed in the bottom of it. A stowage container is 40cm in 31cm long, 21cm wide, and height in outside **, and was produced by the griddle with a thickness of 5mm. Furthermore, the piece of an alloy which placed the network made from stainless steel of 5mm of scale spacings in the location with a height of 1cm, and was crushed from the bottom plate in the bottom of a stowage container was stored on this network like drawing 2 . In addition, even Ushiro continued passing argon gas by part for flow rate/of 30l. toward the upper part for casting termination 10 minutes from just before casting initiation from under this stainless steel net producing.

[0034] It thought, the small hole was made in the side face of a stowage container, and the temperature at the time of fall of an alloy was searched for by measuring with the almost same thermocouple as the temperature of the piece of an alloy stored in the stowage container installed so that it might project inside a stowage container from this hole. The temperature at the time of fall of the piece of an alloy for which it asked by this approach was 780 degrees C. The time amount concerning cooling slowly after that and cooling the piece of an alloy to 600 degrees C was 5 minutes. After [of casting termination] 10 minutes, the flow rate of the argon gas passed toward the upper part from under stainless steel net producing was increased to a part for 100l./, and the piece of an alloy was cooled.

The temperature of 2-hour Ushiro's piece of an alloy was 98 degrees C. Then, the piece of an alloy was taken out in atmospheric air, and measurement of the average thickness by the micrometer and spacing of R rich phase using the cross-section photograph by the reflection electron image of SEM were measured. A measurement result is described in Table 1.

[0035] (Example 2) The raw material metal etc. was blended so that it might become the same presentation as an example 1, and the piece of an alloy was produced using the equipment of an example 1. The stowage container used what is shown in drawing 2 . However, passing just before casting initiation to gaseous helium from a stowage container pars basilaris ossis occipitalis was continued by part for flow rate/of 100l. The temperature at the time of fall of the piece of an alloy was 750 degrees C, and the time amount concerning cooling to 600 degrees C was 40 seconds. When after casting termination continued passing gaseous helium as it was and cooled the piece of an alloy, after [of casting termination] 30 minutes, the temperature of the piece of an alloy fell to 96 degrees C. Then, the piece of an alloy was taken out in atmospheric air, and measurement of the average thickness by the micrometer and spacing of R rich phase using the cross-section photograph by the reflection electron image of SEM were measured. A measurement result is described in Table 1.

[0036] (Example 3) The raw material metal etc. was blended so that it might become the same presentation as an example 1, and it dissolved on the same conditions as an example 1, and the molten metal was cast on the same copper roll as an example 1. The alloy solidified on the copper roll was crushed with the same guide roll as an example 1, and was saved to the stowage container of a core box installed in the bottom of it. A stowage container is 40cm in 31cm long, 21cm wide, and height in outside **, and was produced by the griddle with a thickness of 5mm. Furthermore, two iron diaphragms 211 with a thickness of 7cm were installed in the interior of a stowage container at equal intervals along the perpendicular direction like drawing 3 at the revolving shaft of a copper roll. In addition, the gas passed inside each diaphragm was made into the structure

which is not into a stowage container leakage appearance. Inside each diaphragm, passing argon gas from just before casting was continued by part for flow rate/of 100l.

[0037] The temperature at the time of fall of the alloy for which it asked by the same approach as an example 1 was 790 degrees C. The time amount concerning cooling slowly after that and cooling the piece of an alloy to 600 degrees C was 7 minutes. When after casting termination continued passing argon gas as it was and cooled the piece of an alloy, the temperature of casting termination to Ushiro's piece of an alloy fell to 106 degrees C for 2 hours. Then, the piece of an alloy was taken out in atmospheric air, and measurement of the average thickness by the micrometer and spacing of R rich phase using the cross-section photograph by the reflection electron image of SEM were measured. A measurement result is described in Table 1.

[0038] (Example 4) The raw material metal etc. was blended so that it might become the same presentation as an example 1, and the piece of an alloy was produced using the equipment of an example 3. A stowage container is shown in drawing 3 and continued pouring water by part for flow rate/of 30l. from just before casting inside each diaphragm. The temperature at the time of fall of the alloy for which it asked by the same approach as an example 1 was 790 degrees C. The time amount concerning cooling slowly after that and cooling the piece of an alloy to 600 degrees C was 6 minutes. When after casting termination continued pouring water as it was and cooled the piece of an alloy, the temperature of casting termination to Ushiro's piece of an alloy fell to 98 degrees C for 2 hours. Then, the piece of an alloy was taken out in atmospheric air, and measurement of the average thickness by the micrometer and spacing of R rich phase using the cross-section photograph by the reflection electron image of SEM were measured. A measurement result is described in Table 1.

[0039] (Example 5) The raw material metal etc. was blended so that it might become the same presentation as an example 1, and it dissolved on the same conditions as an example 1, and the molten metal was cast on the copper roll of

an example 1. The alloy solidified on the copper roll was crushed with the guide roll of an example 1, and was saved to the stowage container of a core box installed in the bottom of it. A stowage container is 40cm in 31cm long, 21cm wide, and height in outside **, and was produced by the griddle with a thickness of 5mm. Furthermore, two iron diaphragms 212 of the structure where gas flows into the interior of a stowage container out of the lower part toward the interior of a container by 7cm in thickness were installed in the revolving shaft of a copper roll at equal intervals along the perpendicular direction like drawing 4 . Inside each diaphragm, passing argon gas from just before casting was continued by part for flow rate/of 30l. from bleeder 212A.

[0040] The temperature at the time of fall of the alloy for which it asked by the same approach as an example 1 was 780 degrees C. The time amount concerning cooling slowly after that and cooling the piece of an alloy to 600 degrees C was 5 minutes. After increasing the flow rate of the argon gas passed to each diaphragm to a part for 100l./after [of casting termination] 10 minutes and covering the stowage container upper part, it took out from vacuum devices in atmospheric air, and moved to the another room by which argon inert gas replacement is carried out immediately. Even after moving a stowage container to another room to serve also as both cooling lowering the indoor oxygen density which increased with this actuation, and the piece of an alloy, to each diaphragm, passing the argon gas for flow rate/of 100l. was continued. The temperature of the piece of an alloy of 2-hour Ushiro of casting termination was 94 degrees C. Then, the piece of an alloy was taken out in atmospheric air, and measurement of the average thickness by the micrometer and spacing of R rich phase using the cross-section photograph by the reflection electron image of SEM were measured. A measurement result is described in Table 1. In addition, when the oxygen density of this piece of an alloy was measured, it was 140 ppm, and it was equivalent to 130 ppm of oxygen densities of the piece of an alloy in the case of an example 1. From this, oxidation of the piece of an alloy by having moved the stowage container was not accepted.

[0041] (Example 6) Metal neodymium, metal DISU pro SIMM, ferroboron, cobalt, aluminum, copper, and iron were blended, alumina crucible was used, and it dissolved with the RF fusion furnace in the argon gas 1 atmospheric-pressure ambient atmosphere so that an alloy presentation might become Nd:29.0 mass %, Dy:3.5 mass %, B:1.05 mass %, Co:1.0 mass %, aluminum:0.30 mass %, Cu:0.10 mass %, and remainder iron. This molten metal was passed on the copper roll of an example 1 through the same tundish as an example 1. The total mass of a molten metal is 15kg, and molten metal temperature at the time of casting initiation was made into 1450 degrees C. Roll peripheral velocity was carried out in 0.97m/second.

[0042] The alloy solidified on the copper roll was crushed with the guide roll of an example 1, and was saved to the stowage container of a core box installed in the bottom of it. A stowage container is 40cm in 31cm long, 21cm wide, and height in outside **, and was produced by the griddle with a thickness of 5mm.

Furthermore, two partition diaphragms 24 with a thickness of 2cm were installed in the interior of a stowage container at equal intervals in the stowage container along the perpendicular direction like drawing 5 at the revolving shaft of a copper roll. This diaphragm is refractories which use an alumina as a principal component, and the thermal conductivity in 1000 degrees C is 0.2kcal/(mhdegree C) (0.23W/mand**). Moreover, the iron diaphragm 213 for cooling with a thickness of 3cm was installed in the middle of these diaphragms. The interior is a cavity, and this diaphragm opens much with a diameter of 1mm hole 213A in a both-sides side, slushes inert gas into the interior of a stowage container from these holes, and has structure which can cool the piece of an alloy. In addition, the piece of an alloy was cooled from just before casting initiation by the argon gas by which even Ushiro flows argon gas into a diaphragm out of the hole of a sink and a diaphragm side face by part for flow rate/of 10l. for casting termination 10 minutes.

[0043] The temperature at the time of fall of the alloy for which it asked by the same approach as an example 1 was 690 degrees C. The time amount

concerning cooling slowly after that and cooling the piece of an alloy to 600 degrees C was 6 minutes. From casting termination 10-minute Ushiro, the flow rate of the argon gas passed to each diaphragm was increased to a part for 50l./, and the piece of an alloy was cooled by the argon gas which blows off from the hole of a diaphragm side face. The temperature of 2-hour Ushiro's piece of an alloy was 101 degrees C. Then, the alloy was taken out in atmospheric air and measurement of the average thickness by the micrometer and spacing of R rich phase using the cross-section photograph by the reflection electron image of SEM were measured. A measurement result is described in Table 1.

[0044] (Example 7) The raw material metal etc. was blended so that it might become the same presentation as an example 6, and it dissolved on the same conditions as an example 1, and the molten metal was cast on the copper roll of an example 1. The alloy solidified on the copper roll was crushed with the guide roll of an example 1, and was saved to the stowage container of a core box installed in the bottom of it. Into the container of an example 1, three partition diaphragms with a thickness of 2cm were installed at equal intervals in the stowage container along the perpendicular direction at the revolving shaft of a copper roll, and the stowage container made them structure like drawing 6. The quality of the material of this diaphragm is the same as the case of an example 6. Even Ushiro passed argon gas by part for flow rate/of 10l. toward the top for casting termination 10 minutes from just before casting initiation from under the stainless steel net producing of a stowage container pars basilaris ossis occipitalis.

[0045] The temperature at the time of fall of the alloy for which it asked by the same approach as an example 1 was 690 degrees C. The time amount concerning cooling slowly after that and cooling the piece of an alloy to 600 degrees C was 6 minutes. From casting termination 10-minute Ushiro, the gas passed toward the upper part from under the stainless steel net producing of the stowage container lower part was made into gaseous helium, and the sink alloy was cooled by part for flow rate/of 100l. The temperature of 30-minute Ushiro's

piece of an alloy was 103 degrees C. Then, the alloy was taken out in atmospheric air and measurement of the average thickness by the micrometer and spacing of R rich phase using the cross-section photograph by the reflection electron image of SEM were measured. A measurement result is described in Table 1.

[0046] (Example 1 of a comparison) The raw material metal etc. was blended so that it might become the same presentation as an example 1, and it dissolved on the same conditions as an example 1, and the molten metal was cast on the copper roll of an example 1. The alloy solidified on the copper roll was crushed with the guide roll of an example 1, and was saved to the stowage container of a core box installed in the bottom of it. A stowage container is 40cm in 31cm long, 21cm wide, and height in outside **, and was produced by the griddle with a thickness of 5mm. However, in the stowage container, the network or the diaphragm for cooling like examples 1-7, and a partition diaphragm were not formed, cooling by inert gas etc. was not performed, and the cooling rate of the piece of an alloy in a stowage container was not controlled.

[0047] The temperature at the time of fall of the alloy for which it asked by the same approach as an example 1 was 790 degrees C. The time amount concerning the subsequent cooling rate of the piece of an alloy being very slow, cooling slowly, and cooling to 600 degrees C was 1 hour. Furthermore, it is 8 hours after casting termination that the cooling rate became slow and the temperature of the piece of an alloy became 200 degrees C to which oxidation does not progress in atmospheric air, so that the temperature of the piece of an alloy became low, and it started very much for a long time. Then, when the alloy was taken out in atmospheric air, the pieces of an alloy were welding firmly and measurement of the average thickness by the micrometer was impossible. About measurement of spacing of R rich phase using the cross-section photograph by the reflection electron image of SEM, it is possible, and a measurement result is described in Table 1.

[0048]

[Table 1]

表1. 鋳造条件とR-リッチ相間隔

	成分 質量%							鋳造条件					外観	断面組織
	Nd	Dy	B	Co	Al	Cu	Fe	R-ル 周速度 m/秒	鋳造時 の溶湯 ℃	合金片 落下時 ℃	収納容器 内導入が	600℃まで の冷却速 ℃/分	合金片 の平均 mm	R-リッチ 相間隔 μm
実施例1	30.0	0	1.00	2.0	0.30	0.10	残部	0.97	1450	780	アルゴン	36	0.332	6.8
実施例2	30.0	0	1.00	2.0	0.30	0.10	残部	0.97	1450	750	ヘリウム	22.5	0.325	3.4
実施例3	30.0	0	1.00	2.0	0.30	0.10	残部	0.97	1450	790	アルゴン	27	0.331	7.5
実施例4	30.0	0	1.00	2.0	0.30	0.10	残部	0.97	1450	790	(水)	32	0.336	7.0
実施例5	30.0	0	1.00	2.0	0.30	0.10	残部	0.97	1450	780	アルゴン	36	0.330	6.8
実施例6	29.0	3.5	1.05	1.0	0.30	0.10	残部	0.97	1450	690	アルゴン	15	0.328	4.7
実施例7	29.0	3.5	1.05	1.0	0.30	0.10	残部	0.97	1450	690	アルゴン	15	0.326	4.6
比較例1	30.0	0	1.00	2.0	0.30	0.10	残部	0.97	1450	790	なし	3	測定不可	19.2

[0049] The piece of an alloy obtained in the magnetic manufacture (example 8) example 1 was ground in order of a hydrogen crack, inside grinding, and pulverizing. The conditions of the hydrogen absorption process which is a last process of a hydrogen crushing process were considered as maintenance with a hydrogen ambient atmosphere and one atmospheric pressure 100% for 1 hour. The temperature of the piece of an alloy at the time of hydrogen absorption reaction initiation was 25 degrees C. Moreover, the conditions of the dehydrogenation process which is a back process were held at 500 degrees C among 13Pa vacuum for 1 hour. For inside grinding, the powder which carried out the hydrogen crack was ground to 425 micrometers or less in 100% nitrogen-gas-atmosphere mind using BURAUMMIRU equipment. After doing 0.07 mass % addition of zinc stearate powder and mixing enough with a V type blender in 100% nitrogen-gas-atmosphere mind to this powder, it pulverized to 3.2 micrometers (FSSS) with jet mill equipment. The ambient atmosphere at the time of grinding was made into the inside of the nitrogen-gas-atmosphere mind which mixed 4000 ppm oxygen. Then, it mixed enough with the V type blender in 100% nitrogen-gas-atmosphere mind again. The oxygen density of the obtained powder was 2500 ppm. Moreover, from analysis of the carbon concentration of this powder, the zinc stearate powder currently mixed by powder was calculated as it is 0.05 mass %.

[0050] Next, press forming of the obtained powder was carried out with the making machine in a horizontal magnetic field in 100% nitrogen-gas-atmosphere

mind. Moulding pressure is 1.2 t/cm² and the field in the cavity of metal mold was set to 15kOe(s). The acquired Plastic solid is held at 500 degrees C among a 1.3x10⁻³Pa vacuum for 1 hour, and subsequently, among a 1.3x10⁻³Pa vacuum and after holding at 800 degrees C for 2 hours and removing zinc stearate and hydrogen, it held for 2 hours and was made to sinter at 1060 degrees C among a 1.3x10⁻³Pa vacuum. Sintered density is 7.52 g/cm³ and turned into a consistency of sufficient magnitude. Furthermore, this sintered compact was heat-treated at 540 degrees C among argon atmosphere for 1 hour.

[0051] When the magnetic properties of this sintered compact were measured by the direct-current BH curve tracer, they were Br=13.9kG, iHc=10.6kOe, and (BH) max=45.4MGOe. The oxygen density of this sintered compact was 3100 ppm. Moreover, when mirror polishing of the cross section of this sintered compact was carried out and this field was observed with the polarization microscope, on the average, the magnitude of crystal grain was 15-20 micrometers, and was the magnitude of homogeneity mostly.

[0052] (Example 2 of a comparison) The piece of an alloy obtained in the example 1 of a comparison was ground by the same approach as an example 8, and powder with a magnitude of 3.3 micrometers (FSSS) was obtained. The powdered oxygen density was 2600 ppm. This powder was used, it fabricated and sintered among the magnetic field by the same approach as an example 8, and the anisotropic magnet was produced. However, in the case of 1060-degree C sintering temperature, sintered density was 7.38 g/cm³ and was inadequate in sintering. For this reason, sintering temperature was raised to 1090 degrees C.

[0053] When the magnetic properties of the obtained sintered compact were measured by the same direct-current BH curve tracer as an example 8, in the case of 1060-degree C sintering temperature, they were Br=13.5kG, iHc=9.8kOe, and (BH) max=42.8MGOe. Moreover, in the case of 1090-degree C sintering temperature, they were 13.8kG, iHc=7.4kOe, and (BH) max=35.2MGOe. In addition, magnetic oxygen densities were 3100 ppm and 3200 ppm, respectively. Moreover, when mirror polishing of the cross section of these sintered compacts

was carried out and this field was observed with the polarization microscope, on the average, the magnitude of the crystal grain of a sintered compact with a sintering temperature of 1060 degrees C was 15-20 micrometers, and was the magnitude of homogeneity mostly. However, in the case of the sintered compact with a sintering temperature of 1090 degrees C, about a great portion of crystal grain, it was almost uniform, and was 20-25 micrometers in magnitude on the average, but the crystal grain which grew up to be some places to the magnitude of dozens - 100 micrometers of numbers was accepted. In order to investigate the cause which did not become the consistency of magnitude sufficient at the sintering temperature of 1060 degrees C, the cross section of pulverizing Ushiro's particle was observed by the reflection electron image of a scanning electron microscope. Consequently, in the case of the example 8, to many particles to which R rich phase is attached to the edge having been accepted, there were quite few such particles and, in the case of the example 2 of a comparison, the particle of only R rich phase was conspicuous. This showed the dispersibility of R rich phase having been bad and having not become the sintered compact of consistency sufficient at the same sintering temperature as an example 8 with the powder of the example 2 of a comparison, for this reason.

[0054]

[Effect of the Invention] Since according to the approach of this invention distribution of R rich phase of an alloy can be easily controlled for the piece of an alloy within a stowage container a cooling rate and by controlling the cooling rate for 800-600 degrees C especially and cooling in the temperature field not more than it can be performed quickly, the cooldown delay of the piece of an alloy after casting can be shortened, and it is very effective on operation. Moreover, a magnet property also has [the magnet which sintered the impalpable powder of the piece of an alloy manufactured by the approach of this invention] well good distribution of R rich phase.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram showing the dissolution of a rare-earth-elements content alloy and the casting approach.

[Drawing 2] It is drawing showing the one approach of cooling the piece of an alloy cast and crushed in a stowage container.

[Drawing 3] It is drawing showing other examples of the cooling approach same as the above.

[Drawing 4] It is drawing showing the example of further others of the cooling approach same as the above.

[Drawing 5] It is drawing showing the example of further others of the cooling approach same as the above.

[Drawing 6] It is drawing showing the example of further others of the cooling approach same as the above.

[Description of Notations]

1 Dissolution Room

2 Crucible

3 Roll

4 **

5 Tundish

6 Guide Roll
7 Piece of Alloy
8 Stowage Container
10 Casting Room
211,212 Diaphragm for cooling
212A Bleeder
213 Diaphragm for Cooling
213A Bleeder
22 Inert Gas or Cooling Liquid
23 Inert Gas
233 Stainless Steel Net Producing
24 Partition Diaphragm

[Translation done.]

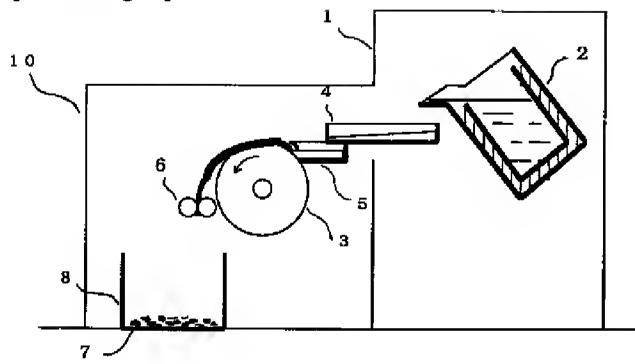
* NOTICES *

**JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

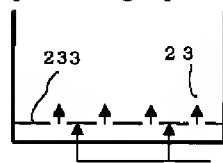
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

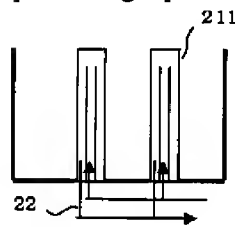
[Drawing 1]



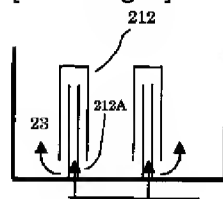
[Drawing 2]



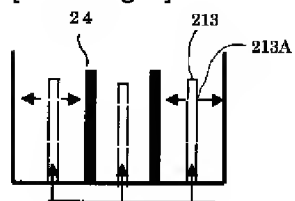
[Drawing 3]



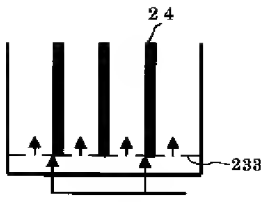
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-266006
(P2002-266006A)

(43)公開日 平成14年9月18日(2002.9.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード [*] (参考)
B 2 2 F 9/04		B 2 2 F 9/04	C 4 K 0 1 7
		9/00	C 5 E 0 4 0
		9/08	C 5 E 0 6 2
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
	3 0 4		3 0 4

審査請求 有 請求項の数12 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-68258(P2001-68258)

(22)出願日 平成13年3月12日(2001.3.12)

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 伊藤 忠直

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電
工株式会社秩父生産・技術統括部内

(72)発明者 長谷川 寛

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電
工株式会社秩父生産・技術統括部内

(74)代理人 100070378

弁理士 菊地 結一

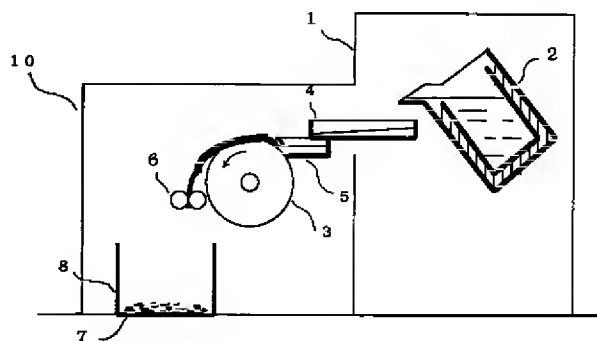
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 希土類元素含有合金の組織制御方法、同合金粉末及びそれを用いた磁石

(57)【要約】

【課題】 回転ロール法による希土類元素含有合金の内部組織、特にRリッチ相の分布状態を制御すること。

【解決手段】 溶解した希土類元素含有合金の溶湯を回転ロール上に流し、薄带状に凝固させる。その薄帯を片状に破碎し、破碎した合金片を回転ロールと同じ室内の収納容器中で冷却媒体により冷却速度を制御する。組織が制御された合金は粉碎され、成形、焼結されて磁石となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 希土類元素含有合金を真空又は不活性ガス中にて溶解し、溶解された溶湯を真空又は不活性ガス雰囲気中の室内にて、冷却された回転ロール上に流し、冷却して薄带状に凝固させた直後、該凝固薄帯を片状に破碎し、該破碎合金片を前記室内に置かれた収納容器内に収め、冷却媒体により前記破碎合金片の冷却速度を制御することを特徴とする希土類元素含有合金の組織制御方法。

【請求項2】 収納容器が、内部に冷却用仕切り板を設け、その中に冷却媒体として気体又は液体を流通させて破碎合金片の冷却速度を制御できるものである請求項1に記載の希土類元素含有合金の組織制御方法。

【請求項3】 収納容器が、内部に冷却媒体として不活性ガスを流通させて破碎合金片の冷却速度を制御できるものである請求項1に記載の希土類元素含有合金の組織制御方法。

【請求項4】 不活性ガスを収納容器内に設けた通気口を有する冷却用仕切り板から流出させる請求項3に記載の希土類元素含有合金の組織制御方法。

【請求項5】 収納容器が、内部に区画仕切り板を設け、破碎合金片の冷却速度を制御できるものである請求項1～4のいずれか1項に記載の希土類元素含有合金の組織制御方法。

【請求項6】 破碎合金片の冷却速度を制御した後、さらに破碎合金片を室内より別室に移し、冷却する工程を有する請求項1～5のいずれか1項に記載の希土類元素含有合金の組織制御方法。

【請求項7】 希土類元素含有合金溶湯を回転ロール上に流し、冷却して薄带状に凝固させる方法がストリップキャスト法である請求項1～6のいずれか1項に記載の希土類元素含有合金の組織制御方法。

【請求項8】 破碎合金片の冷却速度を制御して希土類元素含有合金のRリッチ相の平均間隔を $3\sim 15\mu\text{m}$ とする請求項1～7のいずれか1項に記載の希土類元素含有合金の組織制御方法。

【請求項9】 破碎合金片の $800\sim 600^\circ\text{C}$ 間の平均冷却速度が $10\sim 300^\circ\text{C}/\text{分}$ である請求項1～8のいずれか1項に記載の希土類元素含有合金の組織制御方法。

【請求項10】 希土類元素含有合金が、R-T-B系合金（式中、RはYを含む希土類元素（Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu）のうちの少なくとも1種、TはFeを主成分とし一部をCo、Ni等で置換してもよい）である請求項1～9のいずれか1項に記載の希土類元素含有合金の組織制御方法。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか1項に記載の方法により得られた厚さが $0.1\sim 0.6\text{mm}$ で、Rリッチ相の平均間隔が $3\sim 15\mu\text{m}$ である破碎合金片を

粉碎した希土類元素含有合金粉末。

【請求項12】 請求項11の合金粉末を成形、焼結した磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は希土類元素含有合金、特に磁石用希土類元素含有合金の内部組織を制御する方法、その方法によって得られた該合金粉末及びその合金粉末を用いた磁石に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、磁石用合金としてNd-Fe-B系合金がその高特性から急激に生産量を伸ばしており、HD（ハードディスク）用、MRI（磁気共鳴映像法）用あるいは、各種モーター用等に使用されている。通常は、Ndの一部をPr、Dy等他の希土類元素で置換したもの（Rと表記する。）、またFeの一部をCo、Ni等他の遷移元素で置換したもの（Tと表記する。）が一般的であり、Nd-Fe-B系合金を含め、R-T-B系合金と総称されている。

【0003】R-T-B系合金は、磁化作用に寄与する強磁性相 $R_2T_{14}B$ の結晶を主相とし、非磁性で希土類元素の濃縮した低融点のRリッチ相を結晶粒界に持つ合金で、活性な金属であることから一般に真空又は不活性ガス中にて溶解され、金型に鑄造されてきた。この合金鑄塊は、粉碎され $3\mu\text{m}$ （FSSS：フィッシャーサブシーブサイザーでの測定）程度の粉末とした後、磁場中でプレス成形され、焼結炉で約 $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ の高温にて焼結され、その後必要に応じ熱処理、機械加工され、耐食のためのメッキをされ磁石化されるのが普通である。

【0004】合金中のRリッチ相は、以下の点で重要な役割を担っている。

- 1) 融点が低く、焼結時に液相となり、磁石の高密度化、従って磁化の向上に寄与する。
 - 2) 粒界の凹凸を無くし、逆磁区のニュークリエーションサイトを減少させ保磁力を高める。
 - 3) 主相を磁氣的に絶縁することから保磁力を高める。
- 従ってRリッチ相の分散状態が悪いと磁石としての特性及び耐食性に影響するため、均一であることが重要となる。最終的な磁石としてのRリッチ相の分布は、原料用合金塊の組織に大きく影響される。すなわち、金型にて鑄造された場合、冷却速度が遅いため往々にして結晶粒が大きくなる。この結果、粉碎したときの粒が結晶粒径よりはるかに細くなる。Rリッチ相は厚さの大きいラメラ状になっており、このため分散性が悪い。したがって粉碎したときの粒が結晶粒径より細かいとRリッチ相を含まない主相のみの粒とRリッチ相のみの粒とが別々に存在し均一な混合がしにくくなる。

【0005】金型鑄造でのもう一つの問題は、冷却速度が遅いため初晶として $\gamma\text{-Fe}$ が生成しやすくなること

である。 γ -Feは約910℃以下では、 α -Feに変態する。この変態した α -Feは、磁石製造時の粉碎効率の悪化をもたらし、焼結後も残存すれば磁気特性の低下をもたらす。そこで金型にて鑄造したインゴットの場合は、高温で長時間にわたる均質化処理による α -Feの消去が必要となってくる。

【0006】これらを解決するため、金型鑄造方法より速い冷却速度で鑄造する方法として、ストリップキャスティング法（SC法）が紹介され実際の工程にて使用されている。これは内部が水冷された銅ロール上に溶湯を流し、小数点以下数mmの薄帯に鑄造することにより、急冷凝固させるものであり、結晶組織を微細化させ、Rリッチ相が微細に分散した組織を有する合金を生成させるものである。合金内のRリッチ相が微細に分散しているため、粉碎、焼結後のRリッチ相の分散性も良好となり、磁気特性向上に成功している（特開平5-222488号公報、特開平5-295490号公報）。また、 α -Feも発生しにくくなっている。

【0007】更に、このようなSC法を用いた合金では、解砕方法として、水素解砕を行うことが普通である。この方法は、特にRリッチ相が水素を吸蔵し、それに伴う体積膨張によってRリッチ相から割れ崩壊する性質を利用したもので、微粉碎の前の解砕に利用されており、従ってRリッチ相の間隔をいかに制御するかが粉碎粒度を決めるうえで重要なポイントとなる。

【0008】このように、磁石特性に重要な影響を与えるRリッチ相の分布（間隔）を制御するためには、鑄造時の冷却速度が重要であり、特にRリッチ相の凝固付近での温度制御が重要である。特開平8-176755号公報では、結晶粒界のみでなく、主相（ $R_2T_{14}B$ 相）内にもRリッチ相（公報中では共晶領域と呼んでいる。）が存在し、この間隔の制御が磁石特性上重要で、これを達成するために最後まで液相として存在するRリッチの部分の凝固するまでの温度域（800～600℃）を5℃/秒以上の冷却速度で冷却することが好ましいと記載されている。特開平10-36949号公報では、800～600℃間の平均冷却速度を1.0℃/秒以下にしRリッチ相の間隔を広げ、3～15 μm にすることが開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、合金塊のRリッチ相の分布を制御することが磁石特性上重要であり、このためにRリッチ相の液相から凝固までの温度領域の冷却速度を制御することが必要である。しかるに先に述べたSC法においては、該温度領域はロールから離れ落ちる付近で始まり、ロールから落ちた後まだ完全な凝固が完了していないが、その温度制御方法については、明確なる方法が開示されていないのが現状である。ロール上での冷却速度を制御するには、ロールの周速度を変えるか、流すメタル量を調整して厚さを変える程度

しか調整のしようがなかったが、これには種々の難しい問題がある。即ち、主相が凝固した後は、ロールとの接触が面接触から点接触に変わり、冷却速度は急速に遅くなる。 α -Feのない良好な組織の合金塊を安定して得る場合、溶湯および主相が凝固した合金塊がロール上に乗っている時間は精々数秒であり、ロール上でRリッチ相が凝固するまでの温度領域を制御することはできない。ロール周速度を遅くして合金塊がロール上に乗っている時間を長くすると、合金塊の厚さが厚くなり α -Feが生成してしまう。また、坩堝傾動速度を遅くしてロールに供給する溶湯量を少なくすると、ロールに到達する前に溶湯の温度が下がり初品の γ -Feが生成しやすくなる。さらに溶湯の供給を絞ると、ロール上に到達する前に凝固してしまう。このようにSC法においてロール上でのRリッチ相の凝固温度付近の冷却速度制御は、その鑄造組織を変化させるほど有効な手段が無かった。また、鑄造された合金がロールから落ちた後についても、合金組織を制御するための具体的手段については従来殆ど開示されていない。本発明は、主として従来からの回転ロール法においてロールから離れ落下した以降での合金片の冷却速度を制御することにより、合金の内部組織、特にRリッチ相の分布状態を制御することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の目的を達成するためになされたもので、以下の構成からなる。

（1）希土類元素含有合金を真空又は不活性ガス中にて溶解し、溶解された溶湯を真空又は不活性ガス雰囲気中の室内にて、冷却された回転ロール上に流し、冷却して薄帯状に凝固させた直後、該凝固薄帯を片状に破碎し、該破碎合金片を前記室内に置かれた収納容器内に収め、冷却媒体により前記破碎合金片の冷却速度を制御することを特徴とする希土類元素含有合金の組織制御方法。

（2）収納容器が、内部に冷却用仕切り板を設け、その中に冷却媒体として気体又は液体を流通させて破碎合金片の冷却速度を制御できるものである（1）に記載の希土類元素含有合金の組織制御方法。

（3）収納容器が、内部に冷却媒体として不活性ガスを流通させて破碎合金片の冷却速度を制御できるものである（1）に記載の希土類元素含有合金の組織制御方法。

（4）不活性ガスを収納容器内に設けた通気口を有する冷却用仕切り板から流出させる（3）に記載の希土類元素含有合金の組織制御方法。

（5）収納容器が、内部に区画仕切り板を設け、破碎合金片の冷却速度を制御できるものである（1）～（4）のいずれかに記載の希土類元素含有合金の組織制御方法。

（6）破碎合金片の冷却速度を制御した後、さらに破碎合金片を室内より別室に移し、冷却する工程を有する請求項（1）～（5）のいずれかに記載の希土類元素含有合金の組織制御方法。

(7) 希土類元素含有合金溶湯を回転ロール上に流し、冷却して薄帯状に凝固させる方法がストリップキャスティング法である(1)～(6)のいずれかに記載の希土類元素含有合金の組織制御方法。

(8) 破碎合金片の冷却速度を制御して希土類元素含有合金のRリッチ相の平均間隔を $3\sim 15\mu\text{m}$ とする

(1)～(7)のいずれかに記載の希土類元素含有合金の組織制御方法。

(9) 破碎合金片の $800\sim 600^\circ\text{C}$ 間の平均冷却速度が $10\sim 300^\circ\text{C}/\text{分}$ である(1)～(8)のいずれかに記載の希土類元素含有合金の組織制御方法。

(10) 希土類元素含有合金が、R-T-B系合金(式中、RはYを含む希土類元素(Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)のうちの少なくとも1種、TはFeを主成分とし一部をCo、Ni等で置換してもよい)である(1)～(9)のいずれかに記載の希土類元素含有合金の組織制御方法。

(11) 上記(1)～(10)のいずれかに記載の方法により得られた厚さが $0.1\sim 0.6\text{mm}$ で、Rリッチ相の平均間隔が $3\sim 15\mu\text{m}$ である破碎合金片を粉碎した希土類元素含有合金粉末。

(12) 上記(11)の合金粉末を成形、焼結した磁石。

【0011】

【発明の実施の形態】希土類元素含有合金は、その活性な性質から大気を遮断した溶解室中にて溶解され製造されるのが一般である。溶解室内は真空又はアルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気である。図1は、本発明に適用されるSC法での製造方法を示す概略図である。溶解室1内に置かれた坩堝2内にて、誘導電流加熱により原料金属等は溶解され合金となって保持される。次に、その溶湯は坩堝2の傾動により隣接した真空の製造室10内に設置され、内部を水冷された回転ロール3上に樋4、タンディッシュ5を介して流され、ロール3上で冷却凝固を開始する。

【0012】凝固合金は、回転ロール途中にてロール3から離れる。凝固合金がロール3に巻きつかないうちに、適当なガイドを用いて落下させる。ロールから出た状態では、合金は高温で脆いため、簡単なガイドロール6等の破碎手段を用いることにより、あるいは簡易的には邪魔板等に当てることで脆く崩れ、片状に破碎されて落下する。また収納容器8内に落下したときの衝撃で破碎させてもよい。

【0013】溶湯がロールに接触してからロールを離れて破碎されるまでは、せいぜい数秒であり、先に述べたように、この段階で凝固合金は、まだ赤熱状態にあり最も低凝固点であるRリッチ相は、完全には凝固を完了していない。通常は、この破碎した合金片7は、ロールに隣接して置かれた箱型の収納容器8内に落下させ貯めら

れる。合金は、高温では酸化が進むため、通常この収納容器は製造装置と同じ製造室10内におかれ、放置して合金が酸化しない温度まで冷却していた。また特開平9-155507号公報では破片合金片を入れた収納容器を隣接する別室に移し、そこで不活性ガス等を用いて冷却していた。しかしこの冷却は合金の組織の制御を目的としたものではない。

【0014】本発明では、第一に凝固点の組織、特に低融点のRリッチ相を制御するために製造後の破碎合金片(以下合金片という)の収納容器を製造室内に置き、そこで冷却媒体により合金片の冷却温度を制御する方法である。この方法では合金片を収納容器に落下させながら同時に冷却することができるので、前記特許公報に記載のように製造終了後に収納容器を別室に移して冷却する方法に比べ、冷却が均一になり、また冷却速度の制御開始までの温度低下がないので制御温度範囲を広くすることができる。この方法により特に合金組織に影響する $800\sim 600^\circ\text{C}$ 間の冷却速度の制御が容易となる。第二にRリッチ相が完全に凝固し内部組織が固まった以降の冷却速度は、内部組織に影響しないとともに、合金片をなるべく早く取り出すことが工程上要求されるため、酸化の進まない $100\sim 200^\circ\text{C}$ 程度の大気に取り出せる温度まで、不活性雰囲気等であるべく急速な冷却が好ましい。

【0015】上記2点を達成するため、例えば図2に示すように収納容器下部にステンレス製網233を設け、そこからヘリウム等の不活性の冷却ガス23を流せるような容器とし、合金片の落下収納直後から、ガスを流入し、そのガス量を変えることにより合金片の冷却速度を変えることができる。先に述べた $800\sim 600^\circ\text{C}$ 間のRリッチ相凝固温度を超えたら、次の大気に取り出せる温度までは、最大のガス流量で冷却することができる。

【0016】上記例では、合金片が大きく堆積し、その堆積物の間に流すガスの気相接触による冷却であるので容器が大きい場合、堆積物が重なって冷却速度に限界があることもある。あるいは、容器内での冷却のばらつきがでやすくなる。このような場合、図3に示すように収納容器内を中空仕切り板211にて区切り、仕切り板内部に冷却媒体22を流し仕切り板と合金片との接触冷却をさせることにより合金片の冷却速度を速めることができる。この方法は冷却媒体と合金片は接触しないので、冷却媒体としては不活性ガスの外、空気等のガス、あるいは水等の液体も用いることができる。さらに冷却方法としては図4のようにして行うこともできる。図4は冷却用の仕切り板212の下部の通気口212Aから冷却用の不活性ガス23を一部容器内に流し合金片を冷却する方法である。合金の内部組織が固まった後の冷却は出来るだけ急速に冷却する方が効率的であり、特に続けて製造を行う場合はそうすることが好ましい。それには前記したように製造室内で急速冷却をしてもよいが、また

収納容器を別室に移してそこで急速冷却することもできる。

【0017】収納容器を別室に移す場合は、容器上部に蓋をし、鑄造室から出し、別室の不活性ガス室へ送り再度冷却を行うことができる。このときの容器は、完全密閉容器でなくてもよく、移送時のみ不活性ガスが容器からオーバーフローする程度に流し続けていられればよい。あるいは移送時間が短ければ、ガスが充滿した後、容器の上部に蓋をした状態でガス供給は止めてもよい。この場合にはガス供給用のホース等を容器から切り離し、その接続部に栓をすれば容器と蓋とは完全に密閉しなくてもアルゴン等の不活性ガスは大気より重いため容器から漏れ出ることがない。その他不活性ガスを流出させる方法としては図5に示すような中空の仕切り板213の側面に通気口213Aを設け、そこからガスを流出させることもできる。

【0018】図5、図6は、容器の中間に収納容器内を区画するための仕切り板24を入れたもので、合金片が小分けされるため冷却が進み易い。この区画仕切り板がないと合金片が容器内で偏在したりして塊状になり、冷却が阻害されることがある。冷却は冷却用仕切り板213の通気口213Aあるいは容器底のステンレス製網233から不活性ガスを容器内に流出させて行う。冷却方法としては図3、図4に示すような方法でもよい。冷却終了後の収納容器の取り出しは例えば鑄造室の側面に開閉可能な扉を設けて行うことができる。

【0019】上記のような2段階の冷却速度を容器内にて制御する方法により、特に第一の高温域での温度制御によりRリッチ相の分布を制御できる。また、第一の温度域での冷却速度にかかわらず、内部組織に影響のない第二の温度域を急速に冷却できるので工程がスムーズに進められる。

【0020】この方法により、SC法にてほぼ0.1～0.6mm厚さの合金片を鑄造するとロールから離れ収納容器内に落ちたときの合金片の温度が800℃近傍になる。そこから前述の容器内での冷却方法を各種選んで第一の温度域での冷却速度を遅くすることでRリッチ相の間隔が広くなり、冷却速度を上げることにことによりRリッチ相の間隔を狭めることができる。本発明における鑄造法としては図1に示すようなSC法に限らず、双ロールを用い、回転するロール間に溶湯を流すなどの方法を用いることができる。本発明の方法によりR-T-B系合金等（式中、RはYを含む希土類元素（Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu）のうちの少なくとも1種、TはFeを主成分とし1部をCo、Ni等で置換してもよい）希土類元素含有合金のRリッチ相の間隔を3～15μm程度に制御することが出来る。Rリッチ相の間隔をこの範囲にするには800～600℃間の平均冷却速度は10～300℃/分が適し、好ましくは1

0～200℃/分、さらに好ましくは10～50℃/分である。

【0021】ここでRリッチ相の間隔は、合金片の厚さ方向の断面をエメリー紙で研磨した後、アルミナ、ダイヤモンド等を使用してバフ研磨した面を走査型電子顕微鏡（SEM）の反射電子像による観察で求められる。Rリッチ相は主相となる $R_2Fe_{14}B$ 相よりも平均原子番号が大きいので、反射電子像では主相よりも明るく観察される。そしてRリッチ相の間隔は、厚さ方向の断面観察で次のようにして行う。厚さ面の中央でロール面に平行（ロールの軸に平行な方向）に線分を引き、その線分が横切ったRリッチ相の数で線分の長さを割る。これを5視野繰返したときの平均値をもってRリッチ相の間隔とする。

【0022】Rリッチ相の間隔は、本発明の方法により3～15μm、好ましくは3～12μm、さらに好ましくは4～10μmとすることができる。Rリッチ相の間隔が15μmを越えると、Rリッチ相の分散状態が悪くなり、磁場成形用に粉末粒径3～5μmに微粉碎したときRリッチ相が存在する粉末粒子の割合が減少する。従って磁場成形後のRリッチ相の分散状態も悪化して、焼結性の低下を招き、磁石化後の磁化、保磁力の低下をもたらす。また、Rリッチ相の偏在は部分的な保持力の低下をもたらし、磁石化後の角型性の低下をもたらす。一方、3μm未満であると結晶粒の微細化しすぎによる磁気特性が悪くなる弊害が出てくる。

【0023】次に上記の合金片を粉碎、成形、焼結することにより、高特性の異方性磁石を製造することができる。

【0024】粉碎は、通常、水素解砕、中粉碎、微粉碎の順で行なわれ、一般的には3～5μm（FSSS）程度の粉末にされる。

【0025】ここで、水素解砕は、前工程の水素吸蔵工程と後工程の脱水素工程に分けられる。水素吸蔵工程では、 2.7×10^4 Pa～ 4.9×10^6 Paの圧力の水素ガス雰囲気中で、主に合金片のRリッチ相に水素を吸蔵させ、この時に生成されるR-水素化物によりRリッチ相が体積膨張することを利用して、合金片自体を微細に割ることまたは無数の微細な割れ目を生じさせる。本発明の合金片の場合、ほとんどのRリッチ相に沿って割れ目を生じさせることができる。特に、主相結晶粒界にはRリッチ相が存在しており、水素を吸蔵させることによりほとんどの結晶粒界に割れ目を生じさせることができる。したがって、中粉碎、微粉碎を経て製造された粉末のほとんどが単結晶となり、磁気特性を向上させることができる。この水素吸蔵は常温～600℃程度の範囲で実施されるが、Rリッチ相の体積膨張を大きくして効率良く割るためには、常温～100℃程度の範囲で実施することが好ましい。好ましい処理時間は1時間以上である。この水素吸蔵工程により生成したR-水素化物は大

気中では不安定であり酸化され易いため、200～600℃程度で130Pa以下の真空中に保持する脱水素処理を行なうことが好ましい。この処理により、大気中で安定なR-水素化物に変化させることができる。好ましい処理時間は30分以上である。水素吸蔵後から焼結までの各工程で酸化防止のための雰囲気管理がなされている場合は、脱水素処理を省くこともできる。なお、この水素解砕をせずに中粉碎、微粉碎することもできる。

【0026】中粉碎とは、合金片をアルゴンガスや窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で、例えば500μm以下まで粉碎することである。このための粉碎機には、例えばブラウンミル粉碎機がある。本発明の水素解砕した合金片の場合、既に微細に割れている、または内部に無数の微細な割れ目が生じているため、この中粉碎を省略することもできる。

【0027】微粉碎とは、3～5μm(FSSS)程度に粉碎することである。このための粉碎機には、例えばジェットミル装置がある。この場合、粉碎時の雰囲気はアルゴンガスや窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気とする。これらの不活性ガス中に2質量%以下、好ましくは1質量%以下の酸素を混入させてもよい。このことにより粉碎効率が向上するとともに、粉碎後の粉末の酸素濃度が1000～10000ppmとなり耐酸化性が向上する。また、焼結時の異常粒成長を抑制することもできる。

【0028】成形は磁場中で行われるが、磁場成形時に粉末と金型内壁との摩擦を低減し、また粉末どおしの摩擦も低減させて配向性を向上させるため、粉末にはステアリン酸亜鉛等の潤滑剤を添加することが好ましい。好ましい添加量は0.01～1質量%である。添加は微粉碎前でも後でもよいが、磁場中成形前に、アルゴンガスや窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中でV型ブレンダー等を用いて十分に混合することが好ましい。

【0029】微粉碎された粉末は、磁場中成形機でプレス成形される。金型は、キャビティ内の磁界方向を考慮して、磁性材と非磁性材を組み合わせて作製される。成形圧力は0.5～2t/cm²が好ましい。成形時のキャビティ内の磁界は5～20kOeが好ましい。また、成形時の雰囲気はアルゴンガスや窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気が好ましいが、上述の耐酸化処理した粉末の場合、大気中でも可能である。

【0030】焼結は、1000～1100℃で行なわれる。焼結する前に成形体から潤滑剤と水素は完全に除去しておく必要がある。潤滑剤の好ましい除去条件は、成形体を1.3Pa以下の真空中またはアルゴン減圧フロー雰囲気中、300～500℃で30分以上保持することである。また、水素の好ましい除去条件は、1.3Pa以下の真空中、700～900℃で30分以上保持することである。焼結時の雰囲気はアルゴンガス雰囲気または1.3Pa以下の真空雰囲気が好ましい。保持時間

は1時間以上が好ましい。

【0031】焼結後、保磁力向上のため、必要に応じて500～650℃で熱処理することができる。好ましい雰囲気はアルゴンガス雰囲気または真空雰囲気である。好ましい保持時間は30分以上である。

【0032】

【実施例】以下、実施例を説明しながら組織(Rリッチ相)の制御結果を示す。

(実施例1)合金組成が、Nd:30.0質量%、B:1.00質量%、Co:2.0質量%、Al:0.30質量%、Cu:0.10質量%、残部鉄になるように、金属ネオジウム、フェロボロン、コバルト、アルミニウム、銅、鉄を配合し、アルミナ坩堝を使用して、アルゴンガス1気圧雰囲気中で、高周波溶解炉(坩堝)で溶解し、溶湯を周速度0.97m/秒で回転している直径40cmの銅ロール上にタンディッシュを介して流した。溶湯の全質量は15kgであり、鑄造開始時の溶湯温度は1450℃とした。また、鑄造している間、銅ロールの内部を水冷した。

【0033】銅ロール上で凝固した合金は、銅ロールから離脱、落下する位置に設置したガイドロールで破碎し、その下に設置した箱型の収納容器に貯めた。収納容器は、外寸で縦31cm、横21cm、高さ40cmであり、肉厚5mmの鉄板で作製した。さらに図2の如く、収納容器の底には底板から1cmの高さの位置に目幅5mmのステンレス製の網を置き、破碎した合金片をこの網の上に貯めた。なお、鑄造開始直前から鑄造終了10分後までこのステンレス製網の下から上部に向かってアルゴンガスを流量30リットル/分で流し続けた。

【0034】合金の落下時の温度は、収納容器内に貯めた合金片の温度とほぼ同じである考え、収納容器の側面に小さな穴を開け、この穴から収納容器内部に突き出すように設置した熱電対で測定することで求めた。この方法で求めた合金片の落下時の温度は780℃であった。合金片はその後ゆっくり冷却していき、600℃まで冷却するのにかかった時間は5分であった。鑄造終了10分後、ステンレス製網の下から上部に向かって流すアルゴンガスの流量を100リットル/分まで増やし合金片を冷却した。2時間後の合金片の温度は98℃であった。その後、合金片を大気中に取り出し、マイクロメーターによる平均厚さの測定と、SEMの反射電子像による断面写真を用いたRリッチ相の間隔の測定を行った。測定結果は表1に記す。

【0035】(実施例2)実施例1と同様の組成になるように原料金属等を配合し、実施例1の装置を用いて、合金片を作製した。収納容器は図2に示すものを使用した。但し、鑄造開始直前から、ヘリウムガスを収納容器底部から流量100リットル/分で流し続けた。合金片の落下時の温度は750℃であり、600℃まで冷却するのにかかった時間は40秒であった。鑄造終了後も、

ヘリウムガスをそのまま流し続けて合金片を冷却したところ、鑄造終了から30分後には合金片の温度は96℃まで下がった。その後、合金片を大気中に取り出し、マイクロメーターによる平均厚さの測定と、SEMの反射電子像による断面写真を用いたRリッチ相の間隔の測定を行った。測定結果は表1に記す。

【0036】(実施例3) 実施例1と同様の組成になるように原料金属等を配合し、実施例1と同様の条件で溶解し、溶湯を実施例1と同様の銅製ロール上に鑄造した。銅ロール上で凝固した合金は、実施例1と同様のガイドロールで破碎し、その下に設置した箱型の収納容器に貯めた。収納容器は、外寸で縦31cm、横21cm、高さ40cmであり、肉厚5mmの鉄板で作製した。さらに図3の如く、収納容器内部に厚さ7cmの鉄製仕切り板211を、銅ロールの回転軸に垂直方向に沿って等間隔で2枚設置した。なお、それぞれの仕切り板内部に流したガスは収納容器内に漏れ出ない構造とした。それぞれの仕切り板内部には、鑄造直前からアルゴンガスを流量100リットル/分で流し続けた。

【0037】実施例1と同様の方法で求めた合金の落下時の温度は790℃であった。合金片はその後ゆっくり冷却していき、600℃まで冷却するのにかかった時間は7分であった。鑄造終了後も、アルゴンガスをそのまま流し続けて合金片を冷却したところ、鑄造終了から2時間後の合金片の温度は106℃まで下がった。その後、合金片を大気中に取り出し、マイクロメーターによる平均厚さの測定と、SEMの反射電子像による断面写真を用いたRリッチ相の間隔の測定を行った。測定結果は表1に記す。

【0038】(実施例4) 実施例1と同様の組成になるように原料金属等を配合し、実施例3の装置を用いて、合金片を作製した。収納容器は図3に示すもので、但し、それぞれの仕切り板内部には、鑄造直前から水を流量30リットル/分で流し続けた。実施例1と同様の方法で求めた合金の落下時の温度は790℃であった。合金片はその後ゆっくり冷却していき、600℃まで冷却するのにかかった時間は6分であった。鑄造終了後も、水をそのまま流し続けて合金片を冷却したところ、鑄造終了から2時間後の合金片の温度は98℃まで下がった。その後、合金片を大気中に取り出し、マイクロメーターによる平均厚さの測定と、SEMの反射電子像による断面写真を用いたRリッチ相の間隔の測定を行った。測定結果は表1に記す。

【0039】(実施例5) 実施例1と同様の組成になるように原料金属等を配合し、実施例1と同様の条件で溶解し、溶湯を実施例1の銅製ロール上に鑄造した。銅ロール上で凝固した合金は、実施例1のガイドロールで破碎し、その下に設置した箱型の収納容器に貯めた。収納容器は、外寸で縦31cm、横21cm、高さ40cmであり、肉厚5mmの鉄板で作製した。さらに図4の如

く、収納容器内部に厚さ7cmで下部から容器内部に向かってガスが流れ出る構造の鉄製仕切り板212を、銅ロールの回転軸に垂直方向に沿って等間隔で2枚設置した。それぞれの仕切り板内部には、鑄造直前からアルゴンガスを通気口212Aから流量30リットル/分で流し続けた。

【0040】実施例1と同様の方法で求めた合金の落下時の温度は780℃であった。合金片はその後ゆっくり冷却していき、600℃まで冷却するのにかかった時間は5分であった。鑄造終了10分後、それぞれの仕切り板に流すアルゴンガスの流量を100リットル/分まで増やし、収納容器上部に蓋をした後、真空装置から大気中に取り出し、直ちにアルゴンガス置換されている別室に移した。この操作に伴って増加した室内の酸素濃度を下げることと合金片を冷却することの両方を兼ねて、収納容器を別室に移動した後も、それぞれの仕切り板には流量100リットル/分のアルゴンガスを流し続けた。鑄造終了から2時間後の合金片の温度は94℃であった。その後、合金片を大気中に取り出し、マイクロメーターによる平均厚さの測定と、SEMの反射電子像による断面写真を用いたRリッチ相の間隔の測定を行った。測定結果は表1に記す。なお、この合金片の酸素濃度を測定したところ140ppmであり、実施例1の場合の合金片の酸素濃度130ppmと同等であった。このことから、収納容器を移動させたことによる合金片の酸化は認められなかった。

【0041】(実施例6) 合金組成が、Nd:29.0質量%、Dy:3.5質量%、B:1.05質量%、Co:1.0質量%、Al:0.30質量%、Cu:0.10質量%、残部鉄になるように、金属ネオジウム、金属ディスプロシム、フェロボロン、コバルト、アルミニウム、銅、鉄を配合し、アルミナ坩堝を使用して、アルゴンガス1気圧雰囲気中で、高周波溶解炉で溶解した。この溶湯は、実施例1と同様のタンディッシュを介して、実施例1の銅ロール上に流した。溶湯の全質量は15kgであり、鑄造開始時の溶湯温度は1450℃とした。ロール周速度は0.97m/秒とした。

【0042】銅ロール上で凝固した合金は、実施例1のガイドロールで破碎し、その下に設置した箱型の収納容器に貯めた。収納容器は、外寸で縦31cm、横21cm、高さ40cmであり、肉厚5mmの鉄板で作製した。さらに図5の如く、収納容器内部に厚さ2cmの区画仕切り板24を、銅ロールの回転軸に垂直方向に沿って、収納容器内に等間隔で2枚設置した。この仕切り板は、アルミナを主成分とする耐火物であり、1000℃での熱伝導率は0.2kcal/(m・h・℃)(0.23W/m・℃)である。また、これらの仕切り板の中間に、厚さ3cmの鉄製の冷却用仕切り板213を設置した。この仕切り板は内部が空洞になっており、両側面には直径1mmの穴213Aを多数開け、これらの穴から

収納容器内部に不活性ガスを流し込んで、合金片を冷却できる構造になっている。なお、鑄造開始直前から鑄造終了10分後までアルゴンガスを流量10リットル/分で仕切り板に流し、仕切り板側面の穴から流出するアルゴンガスで合金片を冷却した。

【0043】実施例1と同様の方法で求めた合金の落下時の温度は690℃であった。合金片はその後ゆっくり冷却していき、600℃まで冷却するのにかかった時間は6分であった。鑄造終了10分後から、それぞれの仕切り板に流すアルゴンガスの流量を50リットル/分に増やし、仕切り板側面の穴から吹き出すアルゴンガスで合金片を冷却した。2時間後の合金片の温度は101℃であった。その後、合金を大気中に取り出し、マイクロメーターによる平均厚さの測定と、SEMの反射電子像による断面写真を用いたRリッチ相の間隔の測定を行った。測定結果は表1に記す。

【0044】(実施例7) 実施例6と同様の組成になるように原料金属等を配合し、実施例1と同様の条件で溶解し、溶湯を実施例1の銅製ロール上に鑄造した。銅ロール上で凝固した合金は、実施例1のガイドロールで破碎し、その下に設置した箱型の収納容器に貯めた。収納容器は、実施例1の容器内に、厚さ2cmの区画仕切り板を、銅ロールの回転軸に垂直方向に沿って、収納容器内に等間隔で3枚設置し、図6のような構造にした。この仕切り板の材質は実施例6の場合と同じである。鑄造開始直前から鑄造終了10分後まで収納容器底部のステンレス製網の下から上に向かってアルゴンガスを流量10リットル/分で流した。

【0045】実施例1と同様の方法で求めた合金の落下時の温度は690℃であった。合金片はその後ゆっくり冷却していき、600℃まで冷却するのにかかった時間は6分であった。鑄造終了10分後から、収納容器下部

のステンレス製網の下から上部に向かって流すガスをヘリウムガスにして流量100リットル/分で流し合金を冷却した。30分後の合金片の温度は103℃であった。その後、合金を大気中に取り出し、マイクロメーターによる平均厚さの測定と、SEMの反射電子像による断面写真を用いたRリッチ相の間隔の測定を行った。測定結果は表1に記す。

【0046】(比較例1) 実施例1と同様の組成になるように原料金属等を配合し、実施例1と同様の条件で溶解し、溶湯を実施例1の銅製ロール上に鑄造した。銅ロール上で凝固した合金は、実施例1のガイドロールで破碎し、その下に設置した箱型の収納容器に貯めた。収納容器は、外寸で縦31cm、横21cm、高さ40cmであり、肉厚5mmの鉄板で作製した。但し、収納容器内には実施例1～7のような網や冷却用仕切り板、区画仕切り板を設けず、不活性ガス等による冷却を行わず、収納容器内の合金片の冷却速度は制御しなかった。

【0047】実施例1と同様の方法で求めた合金の落下時の温度は790℃であった。合金片は其後の冷却速度は極めて遅く、ゆっくり冷却していき、600℃まで冷却するのにかかった時間は1時間であった。さらに、合金片の温度が低くなるほど、冷却速度がおそくなり、合金片の温度が大気中で酸化の進まない200℃になったのは、鑄造終了8時間後であり、非常に長時間かかった。その後、合金を大気中に取り出したところ、合金片同士が強固に融着しており、マイクロメーターによる平均厚さの測定は不可能であった。SEMの反射電子像による断面写真を用いたRリッチ相の間隔の測定については可能であり、測定結果を表1に記す。

【0048】

【表1】

表1. 鑄造条件とR-リッチ相間隔

	成分 質量%							鑄造条件					外観	断面組織
	Nd	Dy	B	Co	Al	Cu	Fe	ロール周速度 m/秒	鑄造時の溶湯 ℃	合金片 落下時 ℃	収納容器 内導入ガ	500℃まで の冷却速 ℃/分	合金片 の平均 mm	R-リッチ 相間隔 μm
実施例1	30.0	0	1.00	2.0	0.30	0.10	残部	0.97	1450	780	アルゴン	36	0.332	6.8
実施例2	30.0	0	1.00	2.0	0.30	0.10	残部	0.97	1450	750	ヘリウム	22.5	0.325	3.4
実施例3	30.0	0	1.00	2.0	0.30	0.10	残部	0.97	1450	790	アルゴン	27	0.331	7.5
実施例4	30.0	0	1.00	2.0	0.30	0.10	残部	0.97	1450	790	(水)	32	0.336	7.0
実施例5	30.0	0	1.00	2.0	0.30	0.10	残部	0.97	1450	780	アルゴン	36	0.330	6.8
実施例6	29.0	3.5	1.05	1.0	0.30	0.10	残部	0.97	1450	690	アルゴン	15	0.328	4.7
実施例7	29.0	3.5	1.05	1.0	0.30	0.10	残部	0.97	1450	690	アルゴン	15	0.326	4.6
比較例1	30.0	0	1.00	2.0	0.30	0.10	残部	0.97	1450	790	なし	3	測定不可	19.2

【0049】磁石の製造

(実施例8) 実施例1で得られた合金片を水素解砕、中粉碎、微粉碎の順に粉碎した。水素解砕工程の前工程である水素吸蔵工程の条件は、100%水素雰囲気、1気圧で1時間保持とした。水素吸蔵反応開始時の合金片の温度は25℃であった。また後工程である脱水素工程の条件は、13Pa真空中、500℃で1時間保持した。中粉碎にはブラウンミル装置を用い、水素解砕した粉末を100%窒素雰囲気中で425μm以下まで粉碎し

た。この粉末に、ステアリン酸亜鉛粉末を0.07質量%添加し、100%窒素雰囲気中でV型ブレンダーで十分混合した後、ジェットミル装置で3.2μm(FSSS)まで微粉碎した。粉碎時の雰囲気は、4000ppmの酸素を混合した窒素雰囲気中とした。その後、再度、100%窒素雰囲気中でV型ブレンダーで十分混合した。得られた粉末の酸素濃度は2500ppmであった。またこの粉末の炭素濃度の分析から、粉末に混合されているステアリン酸亜鉛粉末は0.05質量%である

と計算された。

【0050】次に、得られた粉末を100%窒素雰囲気中で横磁場中成形機でプレス成形した。成形圧は1.2 t/cm²であり、金型のキャビティ内の磁界は15 kOeとした。得られた成形体を、1.3×10⁻³ Pa真空中、500℃で1時間保持し、次いで1.3×10⁻³ Pa真空中、800℃で2時間保持し、ステアリン酸亜鉛及び水素を除去した後、1.3×10⁻³ Pa真空中、1060℃で2時間保持して焼結させた。焼結密度は7.52 g/cm³であり十分な大きさの密度となった。さらに、この焼結体をアルゴン雰囲気中、540℃で1時間熱処理した。

【0051】直流BHカーブトレーサーでこの焼結体の磁気特性を測定したところ、Br=13.9 kG、iHc=10.6 kOe、(BH)_{max}=45.4 MGOeであった。この焼結体の酸素濃度は3100 ppmであった。また、この焼結体の断面を鏡面研磨し、この面を偏光顕微鏡で観察したところ、結晶粒の大きさは平均で15~20 μmであり、ほぼ均一の大きさであった。

【0052】(比較例2) 比較例1で得られた合金片を、実施例8と同様の方法で粉碎して、3.3 μm (FSSS) の大きさの粉末を得た。粉末の酸素濃度は2600 ppmであった。この粉末を使って、実施例8と同様の方法で磁場中成形、焼結し、異方性磁石を作製した。但し、焼結温度1060℃の場合、焼結密度は7.38 g/cm³であり、焼結不十分であった。このため、焼結温度を1090℃まで上げた。

【0053】得られた焼結体の磁気特性を実施例8と同じ直流BHカーブトレーサーで測定したところ、焼結温度1060℃の場合は、Br=13.5 kG、iHc=9.8 kOe、(BH)_{max}=42.8 MGOeであった。また、焼結温度1090℃の場合は、13.8 kG、iHc=7.4 kOe、(BH)_{max}=35.2 MGOeであった。なお、磁石の酸素濃度は、それぞれ3100 ppm、3200 ppmであった。また、これらの焼結体の断面を鏡面研磨し、この面を偏光顕微鏡で観察したところ、焼結温度1060℃の焼結体の結晶粒の大きさは平均で15~20 μmであり、ほぼ均一の大きさであった。ところが、焼結温度1090℃の焼結体の場合、大部分の結晶粒についてはほぼ均一であり平均で20~25 μmの大きさであったが、所々に数十~数百 μmの大きさまで成長した結晶粒が認められた。焼結温度1060℃で十分な大きさの密度にならなかった原因を調べるため、微粉碎後の粒子の断面を、走査型電子顕微鏡の反射電子像で観察した。その結果、実施例8の

場合、端にRリッチ相が付いている粒子が多数認められたのに対し、比較例2の場合、このような粒子はかなり少なく、Rリッチ相だけの粒子が目立った。このことから、比較例2の粉末ではRリッチ相の分散性が悪く、このため、実施例8と同じ焼結温度では十分な密度の焼結体にならなかったことが分かった。

【0054】

【発明の効果】本発明の方法によれば、合金片を収納容器内で冷却速度、特に800~600℃間の冷却速度を制御することにより、合金のRリッチ相の分布を容易に制御でき、またそれ以下の温度領域での冷却を急速に行えるため、 casting後の合金片の冷却時間を短縮でき作業上非常に有効である。また、本発明の方法により製造した合金片の微粉末を焼結した磁石はRリッチ相の分散がよく磁石特性も良好である。

【図面の簡単な説明】

【図1】希土類元素含有合金の溶解、 casting方法を示す概略図である。

【図2】 casting、破碎した合金片を収納容器中で冷却する方法を示す図である。

【図3】同上の冷却方法の他の例を示す図である。

【図4】同上の冷却方法のさらに他の例を示す図である。

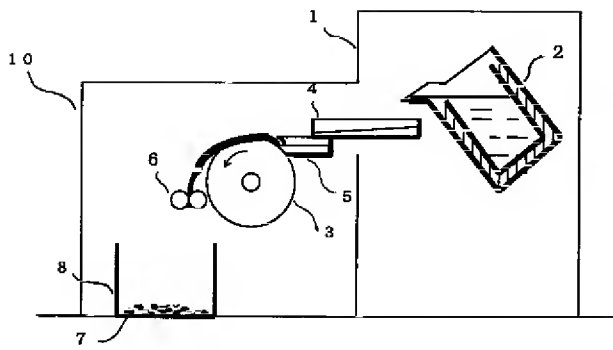
【図5】同上の冷却方法のさらに他の例を示す図である。

【図6】同上の冷却方法のさらに他の例を示す図である。

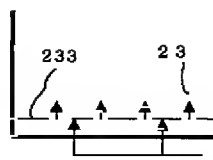
【符号の説明】

- 1 溶解室
- 2 坩堝
- 3 ロール
- 4 樋
- 5 タンディシュ
- 6 ガイドロール
- 7 合金片
- 8 収納容器
- 10 casting室
- 211, 212 冷却用仕切り板
- 212A 通気口
- 213 冷却用仕切り板
- 213A 通気口
- 22 不活性ガス又は冷却液体
- 23 不活性ガス
- 233 ステンレス製網
- 24 区画仕切り板

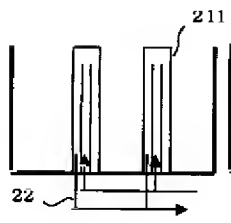
【図1】



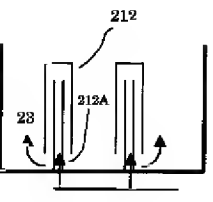
【図2】



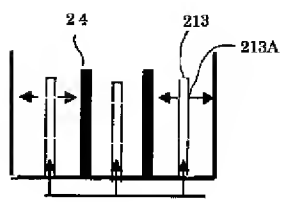
【図3】



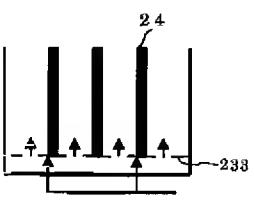
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
H 0 1 F	1/053	H 0 1 F 41/02	G
	1/06		H
	41/02		A

F ターム(参考) 4K017 AA04 BA06 BB12 BB18 CA03
DA04 EA03 ED01
5E040 AA04 BD01 CA01 HB19 NN06
NN18
5E062 CD04 CE04 CG03